

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/091563 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A61K 7/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004706
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 14 日 (14.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 猪智郎 (ONO, Ichiro) [JP/JP]; 〒379-0222 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 橘 清美 (TACHIBANA, Kiyomi) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 松井 光夫 (MATSUI, Mitsuo); 〒105-0003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 9 番 2 号 西新橋 YS ビル 3 階 松井特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HAIR TREATMENT COMPRISING ACRYLIC/SILICONE COPOLYMER AND COSMETIC HAIR PREPARATION CONTAINING THE TREATMENT

(54) 発明の名称: アクリルシリコン共重合体からなる毛髪処理剤及び該処理剤を含有する毛髪化粧料

(57) Abstract: A hair treatment containing A) an acrylic/silicone copolymer having at least one hydrolyzable silyl group per molecule; and a cosmetic hair preparation containing the hair treatment. The hair treatment and cosmetic preparation retain a satisfactory conditioning effect for a longer time.

(57) 要約: 1 分子中に少なくとも 1 個の加水分解性シリル基を有する A) アクリル-シリコン共重合体を含む毛髪処理剤及び該毛髪処理剤を含む毛髪化粧料が提供される。該毛髪処理剤及び化粧料は良好なコンディショニング効果をより長く持続させる。

## 明 細 書

### アクリルーシリコン共重合体からなる毛髪処理剤及び 該処理剤を含有する毛髪化粧品

#### 5 技術分野

本発明はオルガノポリシロキサン毛髪処理剤、及び該処理剤を含有する毛髪化粧品に関する。該毛髪処理剤は、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメントなどの毛髪への付与効率を高め且つそれらの効果の持続性を向上する。

#### 10 背景技術

昨今、洗髪が毎日行われ、また、パーマやカラーリングが一般的になり、これらの物理的・化学的影響による毛髪の損傷が深刻な問題となっている。損傷された毛髪に対しては、コンディショニングが必要である。コンディショニング剤としては、油分、カチオン界面活性剤、タンパク質、及びその加水分解物、保湿剤、高級アルコール、  
15 乳化物などが用いられている。しかし、これら、油分、カチオン界面活性剤、タンパク質、及びその加水分解物、保湿剤、高級アルコール、乳化物などによるコンディニ  
ング効果は、一回の洗髪によって失われ、持続性が無い。

そこで、耐洗髪性に優れた、コンディショニング効果が持続する毛髪処理剤の開発  
20 が強く望まれていた。コンディショニング効果を持続する方法としては、例えば、特開2001-226236公報には、メチルヒドロジェンポリシロキサンで毛髪を  
処理する方法が開示されている。該ポリシロキサンによる処理は一定の効果があるものの充分ではなく、処理後も未反応のSi-Hが残存し、場合によっては水素ガスが  
発生するなどの問題点がある。そこで、良好なコンディショニング効果をより長く持  
25 続する毛髪処理剤が求められている。

#### 発明の開示

本発明者らは上記目的を達成する為、鋭意研究の結果、1分子中に少なくとも1個  
の加水分解性シリル基を有するアクリルーシリコン共重合体毛髪処理剤並びに該処  
30 理剤を含有してなる毛髪化粧品を用いることにより、上記従来の処理剤の問題が解決

され、コンディショニング効果が高く且つ持続して得られる事を見出した。

即ち、本発明は、1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するアクリル  
ルーシリコーン共重合体からなる毛髪処理剤、並びに該処理剤を含有してなる毛髪化  
粧料である。

該加水分解性シリル基として、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-m}(\text{OR})_m$ が好ましい。

また、本発明は、アミノ変性シリコーン、アミノ酸変性シリコーン、及びカルボキ  
シ変性シリコーンから選ばれる少なくとも1つを含む第1剤と、上記毛髪処理剤を含  
む第2剤からなる2剤系毛髪化粧料、さらに、アミノ変性シリコーンを含む第3剤か  
らなる、3剤系毛髪化粧料にも関する。

上記化粧料は、油剤、水、アルコール性水酸基を有する化合物、水膨潤性高分子、  
界面活性剤、架橋型オルガノポリシロキサン等の樹脂、及び、粉体及び／又は着色剤  
の少なくとも1種を含んでよい。

また、本発明の化粧料は、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル  
状、多層状、ムース状、スプレー状、又はスティック状である。

### 発明を実施するための最良の形態

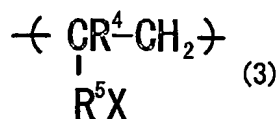
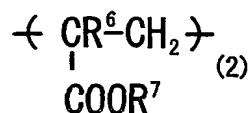
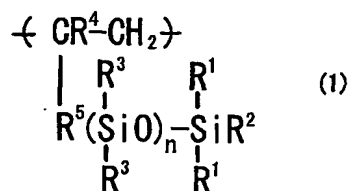
本発明の毛髪処理剤は1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有する  
アクリルルーシリコーン共重合体からなる。このアクリルルーシリコーン共重合体の構造  
については1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するものであれば特  
に制限はなく、ブロック共重合体でもグラフト共重合体でも構わない。好ましくは、  
毛髪への吸着性・反応性及び処理効果の点から、幹ポリマーがアクリル系重合体で枝  
ポリマーがオルガノポリシロキサンから成るアクリルルーシリコーン系グラフト共重合  
体である。

加水分解性のシリル基としては、 $-\text{Si}-\text{O}-$ を含むものが好ましく、例えばアル  
コキシシリル基及びアセトキシシリル基が挙げられる。より好ましくは、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-m}(\text{OR})_m$ であり、ここでRはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、  
アリール基、アラールキル基等であってよく、好ましくは炭素数1～4のアルキル基  
又はアルケニル基である。最も好ましいRはエチル基である。また、mは1～3のい

ずれであってもよく、 $m$ が2もしくは3の場合には、 $R$ は互いに異なっていてよい。  
 好ましい加水分解性シリル基の例には、ジメチルエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基及びトリエトキシシリル基が包含され、より好ましくはトリエトキシシリル基である。

5

本発明において、好ましくは、アクリルーシリコーン共重合体が、下記構成単位(1)～(3)を含む。



10

上記構成単位(1)～(3)において、

$R^1 \sim R^3$ は炭素数1～30のアルキル基、アリール基、アラールキル基及びフッ素置換アルキル基からなる群より互いに独立に選択される基であり、

15  $R^4$ 及び $R^6$ は互いに独立に水素又はメチル基であり、

$R^5$ は互いに独立に炭素数2～11のアルキレンオキシカルボニル基又はフェニレン基であり、

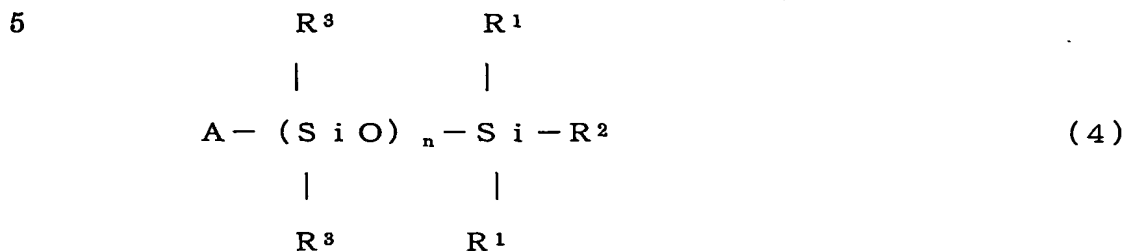
$R^7$ は炭素数1～30のアルキル基であり、

$X$ は請求項1又は3に記載の加水分解性シリル基であり、及び

20  $n$ は3～500の整数を表す。

該アクリルーシリコーン系グラフト共重合体は、例えばアクリル系重合体とオルガノポリシロキサンとを反応させて得ることができる。好ましくは、製造及び分子設計

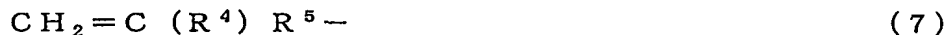
の容易さの点から、下記一般式（４）で表されるラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物、下記一般式（５）で表されるアクリル系モノマー及び下記一般式（６）で表されるラジカル重合性シラン化合物を共重合させるいわゆるマクロモノマー法が用いられる。



10 [式（４）において、

$R^1 \sim R^3$ は炭素数１～３０のアルキル基、アリール基、アラールキル基及びフッ素置換アルキル基からなる群より互いに独立に選択される有機基であり、

Aは下記一般式（７）で表されるラジカル重合性基であり、



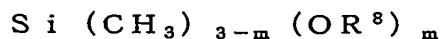
15 （式（７）において $R^4$ は水素又はメチル基であり、 $R^5$ は炭素数２～１１のアルキレンオキシカルボニル基又はフェニレン基である）及び  
 $n$ は３～５００の整数である。]



20 （式（７）において $R^6$ は水素又はメチル基であり、及び、 $R^7$ は炭素数１～３０のアルキル基を表す）。



[式（６）においてBはAについて上述したのと同じ基から、但しAとは独立に選ばれ  
 25 る基であり、Xは上述の加水分解性シリル基であり、好ましくは



である（ここで、 $R^8$ は炭素数１～４のアルキル基又はアルケニル基、及び $m$ は１～３の整数であり、 $m$ が２もしくは３の場合に $R^8$ は互いに異なっていてよい）。]

30 式（６）で表されるラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物はシ

リコーンマクロモノマーと言われるものであり、片末端にのみラジカル重合性基を有する化合物である。該化合物により、上述の構成単位（１）を誘導することができる。式（４）において、Aはラジカル重合性を有する１価の有機基を表し、上記式（７）で表すことができる。Aの例としては、（メタ）アクリロキシメチル基、（メタ）アクリロキシプロピル基、（メタ）アクリロキシデシル基、スチリル基、 $\alpha$ -メチルスチリル基などが挙げられる。好ましくは、（メタ）アクリロキシプロピル基である。

式（１）及び（４）において、 $R^1$ の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、トリフロロプロピル基、ノナフロロブチルエチル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられる。好ましくは、感触等の点から大部分がメチル基である。

式（１）及び（４）において、 $n$ は３～５００、好ましくは９～２００の整数を表す。前記下限値未満では、コンディショニング効果が十分に得られず、前記上限値を超えるとアクリル系モノマーやラジカル重合性シラン化合物との共重合性が悪くなり所望の共重合体を得られにくくなる。

式（５）のアクリル系モノマーにより構成単位（２）を誘導することができる。該モノマーの例として、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸 $n$ -ブチル、（メタ）アクリル酸 $t$ -ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸イソステアリル、（メタ）アクリル酸ベヘニル等が挙げられ、これらを単独でも２種以上を組み合わせ使用しても良い。好ましくは（メタ）アクリル酸メチル、又は、上記モノマーのうち高い $T_g$ （ガラス転移温度）のホモポリマーを与えるモノマーと、低い $T_g$ のホモポリマーを与えるモノマーとの組み合わせが使用される。

式（６）で表されるラジカル重合性シラン化合物によって、上記構成単位（３）を

誘導することができる。該シラン化合物の例としてはγ-メタクリロキシプロピルト  
リメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタ  
クリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエト  
キシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロ  
5 キシプロピルトリブトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリイソプロペノキ  
シシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシメチル  
トリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロ  
キシプロピルメチルジエトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルトリ  
エトキシシラン、α-メチルスチリルトリメトキシシラン等が挙げられ、これらを単  
10 独でも2種以上を組み合わせ使用しても良い。好ましくはγ-メタクリロキシプロ  
ピルトリエトキシシランが使用される。

上記式(4)、(5)及び(6)の使用割合は、式(4)のラジカル重合性基を有す  
るオルガノポリシロキサン化合物が1～97重量%、好ましくは5～90重量%、式  
15 (5)のアクリル系モノマーが0～95重量%、好ましくは2～60重量%、式(6)  
のラジカル重合性シラン化合物が1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。  
式(4)のオルガノポリシロキサン化合物が少なすぎると毛髪用処理剤に配合したと  
きの効果が十分に得られず、多すぎると毛髪への吸着性もしくは反応性が低下する。  
式(5)のアクリル系モノマーが多すぎると耐水性等が十分に得られない。また、式  
20 (6)のラジカル重合性シラン化合物が少なすぎると反応性が低下し、多すぎると毛  
髪表面との反応だけでなく処理剤同士の反応も起こりやすくなる。従って、これらの  
事項を総合的に勘案して反応比が決定される。

上記成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲の量の、他のラジカル重合性化  
25 合物を共重合させることも可能である。他のラジカル重合性化合物としては、(メタ)  
アクリル酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボン酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエ  
チル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシアルキルエステル、(メ  
タ)アクリルアミド等の酸アミド、(メタ)アクリル酸パーフロロオクチルエチル、(メ  
タ)アクリル酸パーフロロブチルエチル等のフッ素置換アルキルエステル、スチレン、  
30 アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ポリオキシエチレンモノ(メタ)

アクリレート、ポリオキシプロピレンモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシ（エチレン・プロピレン）モノ（メタ）アクリレート、ポリカプロラク톤モノ（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルメタクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルスチレンなどが例示される。

5

共重合方法には特に制限は無く、従来公知の溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合のいずれの方法も適用可能である。好ましくは、重合体の均一性や分子量調整の容易さから溶液重合が使用される。この場合に用いられる溶媒としては上記成分及び重合体を均一に溶解できるものが好ましく、これにはトルエン、キシレン、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどが例として挙げられる。

10

重合開始剤はベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物などの通常のラジカル開始剤を使用すればよい。また、重合体の分子量制御を目的に、ドデシルメルカプタンやメルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト化合物を連鎖移動剤に使用してもよく、メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基含有化合物の場合には重合体末端に加水分解性シリル基が導入されるという利点もある。得られた重合体溶液はこのままあるいは希釈して毛髪処理に供しても良いが、溶剤を除去して重合体だけを取り出して使用し、又は、さらに他の溶剤に再溶解して使用しても良い。

15

20

得られるアクリル-シリコーン共重合体の分子量には特に制限はないが、好ましくは、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量が5,000~200,000であり、より好ましくは10,000~100,000である。前記下限値未満では、毛髪に処理したときの効果が十分ではなくなり、前記上限値を超えると、化粧品に配合したときの使用性が悪くなる傾向がある。

25

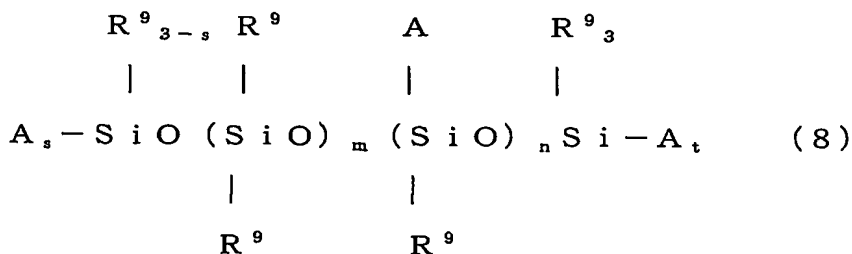
本発明における（A）成分のオルガノポリシロキサン毛髪処理剤の使用方法としては、（A）成分単独で、例えば有機溶媒に分散させて又は溶解して、毛髪に直接適用す

30



る方法に加え、水系又は非水系の第1剤としてアミノ変性シリコーン、アミノ酸変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン等を用い、非水系の第2剤として本発明の毛髪用処理剤を用いる方法、及び、水系又は非水系のアミノ変性シリコーンを配合した第1剤、本発明の毛髪用処理剤を配合した非水系の第2剤、さらに、水系又は非水系のアミノ変性シリコーンを含有する第3剤を用いる方法などがある。好ましくは、第1剤としてアミノ変性シリコーンを用いて、本発明の毛髪用処理剤を配合した非水系の第2剤を使用する。もしくは、第1剤としてアミノ変性シリコーンを用いて、本発明の毛髪用処理剤を配合した非水系の第2剤を使用し、さらに水系又は非水系のアミノ変性シリコーンを含有する第3剤を使用する。2剤系、3剤系いずれの方法においても、該アミノ変性シリコーンと本発明の毛髪処理剤との相乗効果により、コンディショニング効果の持続性が向上されることが見出された。

該アミノ変性シリコーンの例としては、シリコーン主鎖にアミノ基がグラフトしたもの、シリコーン主鎖の片末端にアミノ基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にアミノ基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にアミノ基が付加し、さらにアミノ基がグラフトしたもの、シリコーン主鎖にシリコーン鎖とアミノ基がグラフトしたものなどが挙げられる。好ましくは、下記式で表されるアミノ変性シリコーンが使用される。



[式(8)において、Aは $-R^{10}NH_2$ もしくは $-R^{10}NHR^{11}NH_2$ （ここで $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は炭素数1～8のアルキレン基である）であり、

$R^9$ は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びフッ素置換アルキル基からなる群より互いに独立に選択される基であり、

m及びnは互いに独立に0～500の整数であり、s及びtは互いに独立に0～3の整数であり、但し、 $1 \leq n + s + t$ である。]

上記R<sup>9</sup>の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、トリフロロプロピル基、ヘ  
5 プタデカフロロデシル基等のフッ素置換アルキル基で表される有機基などを挙げる  
ことができる。好ましくは、メチル基、フェニル基、トリフロロプロピル基である。

また、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブ  
チレン基、ペンチレン基等を挙げることができ、好ましくは、メチレン基、エチレン  
10 基、プロピレン基である。

本発明の毛髪化粧料には、通常の化粧料に配合される種々の成分を含んでよい。こ  
れらの成分は、(A)成分単独での1剤系のみならず、2剤系もしくは3剤系の化粧料  
の全体について配合することができ、即ち、第1～第3剤のいずれに配合しても、2  
15 以上のものに配合してもよい。以下、これらの成分について説明する。

本発明の化粧料には、1種又は2種以上のB)油剤を配合することができる。通常  
の化粧料に使用されるものであれば、固体、半固体、液状、いずれの油剤も使用する  
ことができる。通常の化粧料に使用されるものであれば、固体、半固体、液状、い  
20 ずれの油剤も使用することができる。斯かる(B)油剤の例としては、天然動植物油脂  
類及び半合成油脂、炭化水素油、高級アルコール油剤、エステル油及び慣用のシリコ  
ーン油等が挙げられる。

例えば、天然動植物油脂類及び半合成油脂としては、アボガド油、アマニ油、アー  
25 モンド油、イボタロウ、エノ油、オリーブ油、カカオ脂、カボックロウ、カヤ油、カ  
ルナウバロウ、肝油、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、キョウ  
ニン油、鯨ロウ、硬化油、小麦胚芽油、ゴマ油、コメ胚芽油、コメヌカ油、サトウキ  
ビロウ、サザンカ油、サフラワー油、シアバター、シナギリ油、シナモン油、ジョ  
30 ヨバロウ、セラックロウ、タートル油、大豆油、茶実油、ツバキ油、月見草油、トウ  
モロコシ油、豚脂、ナタネ油、日本キリ油、ヌカロウ、胚芽油、馬脂、パーシック油、

パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、  
 ヒマワリ油、ブドウ油、ベイベリーロウ、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、  
 ミンク油、綿実油、綿ロウ、モクロウ、モクロウ核油、モンタンロウ、ヤシ油、硬化  
 ヤシ油、トリヤシ油脂肪酸グリセライド、羊脂、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、  
 5 還元ラノリン、ラノリンアルコール、硬質ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリン脂肪酸  
 イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、POEラノリンアルコールエーテル、POEラ  
 ノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素  
 添加ラノリンアルコールエーテル、卵黄油等が挙げられる。但し、POEはポリオキ  
 シエチレンを意味する。

10

炭化水素油として、オゾケライト、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィ  
 ン、パラフィンワックス、流動パラフィン、プリスタン、ポリイソブチレン、マイク  
 ロクリスタリンワックス、ワセリン等；高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチ  
 ン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノ  
 ール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサ  
 15 エン酸（DHA）、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。

高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチ  
 ルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコー  
 ル、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、オク  
 20 チルドデカノール、セトステアリルアルコール、2-デシルテトラデシノール、コレ  
 ステロール、フィトステロール、POEコレステロールエーテル、モノステアリルグ  
 リセリンエーテル（パチルアルコール）、モノオレイルグリセリルエーテル（セラキル  
 アルコール）等が挙げられる。

25

エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、  
 アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコ  
 ール、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、  
 イソノナン酸イソトリデシル、イソノナン酸イソノニル、ジ-2-エチルヘキサン酸  
 30 エチレングリコール、2-エチルヘキサン酸セチル、トリ-2-エチルヘキサン酸ト

リメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、オク  
タン酸セチル、オクチルドデシルガムエステル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オ  
クチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、クエン  
酸トリエチル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸ブチル、  
5 ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシ  
ン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロ  
ピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミ  
チン酸2-ヘプチルウンデシル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジペ  
ンタエリスリトール脂肪酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オク  
10 チルドデシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ジメチ  
ルオクタン酸ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、N-ラウロ  
イル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、リンゴ酸ジイソステアリ  
ル等；グリセライド油としては、アセトグリセリル、トリイソオクタン酸グリセリル、  
トリイソステアリン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、モノステアリ  
15 ン酸グリセリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリ  
セリル、ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセリル等が挙げられる。

慣用のシリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロ  
キサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニ  
20 ルシロキサン共重合体等の低粘度から高粘度、好ましくは粘度  $0.65 \sim 1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、  
のオルガノポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチル  
シクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラメチルテ  
トラヒドロジェンシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテ  
トラシロキサン等の環状シロキサン、高重合度のガム状ジメチルポリシロキサン、ガム  
25 状のジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のシリコーンゴム、  
及びシリコーンゴムの環状シロキサン溶液、トリメチルシロキシケイ酸、トリメチル  
シロキシケイ酸の環状シロキサン溶液、ステアロキシシリコーン等の高級アルコキシ変  
性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、シリコノール、  
フッ素変性シリコーン、シリコーン樹脂及びシリコーンレジン等の環状シロキサン中の  
30 溶解物等が挙げられる。フッ素系油剤としては、パーフルオロポリエーテル、パーフ

ルオロデカリン、パーフルオロオクタン等が挙げられる。これらB)油剤の配合量は、  
剤系によっても異なるが、毛髪化粧料全体の0.1～99重量%の範囲が好適である。

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じてC)水を配合することも出来る。その  
5 配合量は、剤系によっても異なるが、化粧料全体の1～95重量%の範囲が好適であ  
る。

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じてD)分子構造中にアルコール性水酸基  
を有する化合物を1種又は2種以上、用いることもできる。本発明において添加する  
10 ことのできるアルコール性水酸基を有する化合物としては、エタノール、イソプロパ  
ノール等の低級アルコール、ソルビトール、マルトース等の糖アルコール等があり、  
コレステロール、シトステロール、フィトステロール、ラノステロール等のステロー  
ル、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジブチレングリコール、ペンチレ  
ングリコール等の多価アルコール等がある。配合量としては、化粧料全体の0.1～  
15 98重量%の範囲が好適である。

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じてE)水溶性或いは水膨潤性高分子を1  
種又は2種以上、用いることもできる。例えば、アラビアゴム、トラガカント、ガラ  
クタン、キャロブガム、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、寒天、  
20 クインスシード(マルメロ)、デンプン(コメ、トウモロコシ、パレイショ、コムギ)、  
アルゲコロイド、トラントガム、ローカストビーングラム等の植物系高分子、キサンタ  
ンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系高分子、コラーゲ  
ン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子、カルボキシメチルデンプン、  
メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子、メチルセルロース、エチ  
25 ルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、  
ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、  
セルロース硫酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロー  
ス、セルロース末のセルロース系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピ  
レングリコールエステル等のアルギン酸系高分子、ポリビニルメチルエーテル、カル  
30 ボキシビニルポリマー等のビニル系高分子、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキ

シエチレンポリオキシプロピレン共重合体系高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド、さらにピロリドンやタウリン系を含有するアクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマーなど他の合成水溶性高分子、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、モンモリロナイト、バイ  
5 デライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等の無機系水溶性高分子などがある。また、これらの水溶性高分子には、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の皮膜形成剤も含まれる。配合量としては、化粧料全体の0.1～25重量%の範囲が好適である。

10 本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じて1種又は2種以上のF)界面活性剤を用いることもできる。このような界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性及び両性の活性剤があるが、特に制限されるものではなく、通常の化粧料に使用されるものであれば、いずれのものも使用することができる。

15 以下に例示すると、アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸セッケン、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合物塩、アルカンスルホン酸塩、アルケンスルホン酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、ホルマリン縮合系スルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エステル  
20 塩、アルキル及びアリルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、ロート油等の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、エーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アミドリン酸塩、N-アシルアミノ酸系活性剤等；カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ポリアミン及びアミノアルコール脂肪酸誘導体等のアミン塩、アルキル四級ア  
25 ンモニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポ  
30 リエチレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン

アルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンフィトスタノールエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロールエーテル、ポリオキシエチレンコレスタノールエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテル、直鎖或いは分岐状ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、直鎖或いは分岐状ポリオキシアルキレン・アルキル共変性オルガノポリシロキサン、直鎖或いは分岐状ポリグリセリン変性オルガノポリシロキサン、アルカノールアミド、糖エーテル、糖アミド等が挙げられ、両性界面活性剤としては、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体、アミドアミン型等が挙げられる。また、配合量としては、化粧料全体の0.1～20重量%、特に好ましくは、0.2～10重量%の範囲が好適である。

15

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じて1種又は2種以上のG) 架橋型オルガノポリシロキサンを用いることもできる。この架橋型オルガノポリシロキサンは、自重以上の量の、 $0.65 \text{ mm}^2/\text{秒}$  (25℃) ～  $10.0 \text{ mm}^2/\text{秒}$  (25℃) の低粘度シリコーンで膨潤することが好ましい。また、この架橋型オルガノポリシロキサンの架橋剤は、一分子中に少なくとも二つのアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと、Si-H結合を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの反応生成物であることが好ましい。また、ポリオキシアルキレン部分、ポリグリセリン部分、アルキル部分、アルケニル部分、アリール部分、及びフルオロアルキル部分からなる群から選択される少なくとも1種の部分を含有する架橋型オルガノポリシロキサンを使用することもできる。架橋型オルガノポリシロキサンを用いる場合の配合量としては、化粧料の総量に対して0.1～50重量%が好ましく、更に好ましくは1～30重量%である。

20

25

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じて1種又は2種以上の慣用のH) シリコーン樹脂を用いることもできる。

30

該シリコーン樹脂としては、アクリル／シリコーングラフト又はブロック共重合体のアクリルシリコーン樹脂であって、加水分解性シリル基を有しない樹脂が好ましい。また、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分及びフルオロアルキル部分、カルボン酸などから選択される少なくとも１種を分子中に含有する、  
5 加水分解性シリル基を有しないアクリルシリコーン樹脂を使用することもできる。

また、構成成分としてMQ、MDQ、MT、MDT、MDTQと示されるシリコーン網状化合物であることが好ましい。また、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分及びフルオロアルキル部分、アミノ部分の中から選択される  
10 少なくとも１種を分子中に含有するシリコーン網状化合物使用することもできる。

これらのシリコーン樹脂を用いる場合の配合量としては、毛髪化粧料の総量に対して0.1～20重量％が好ましく、更に好ましくは1～10重量％である。

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じて、I) 粉体及び／又は着色剤を１種又は  
15 は２種以上、用いることもできる。粉体としては、通常の化粧料に使用されるものであれば、その形状（球状、針状、板状等）や粒子径（煙霧状、微粒子、顔料級等）、粒子構造（多孔質、無孔質等）を問わず、いずれのものも使用することができる。例えば無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素等があげられる。

20

例を挙げると、無機粉体としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸  
25 アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、パーミキュライト、ハイジライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックスパウダー、第二リン酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ボロン、シリカ等が挙げられる。

30



有機粉体としては、ポリアミドパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ポリウレタン、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、テトラフルオロエチレンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、セルロース、シルクパウダー、ナイロンパウダー、12ナイロン、6ナイロン、ジメチルシリコーンを架橋した構造を持つ架橋型シリコーン微粉末、ポリメチルシルセスキオキサンの微粉末、架橋型シリコーン上にポリメチルシルセスキオキサンが結合した複合粉体、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト樹脂、微結晶繊維粉体、デンプン末、ラウロイルリジン等が挙げられる。

界面活性剤金属塩粉体（金属石鹸）としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、セチルリン酸亜鉛、セチルリン酸カルシウム、セチルリン酸亜鉛ナトリウム等が挙げられ、有色顔料の具体例としては、酸化鉄、水酸化鉄、チタン酸鉄の無機赤色顔料、 $\gamma$ -酸化鉄等の無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色顔料、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、水酸化クロム、酸化クロム、酸化コバルト、チタン酸コバルト等の無機緑色顔料、紺青、群青等の無機青色系顔料、タール系色素をレーキ化したもの、天然色素をレーキ化したもの、及びこれらの粉体を複合化した合成樹脂粉体等が挙げられる。

パール顔料としては、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔、酸化チタン被覆着色雲母等；金属粉末顔料としては、アルミニウムパウダー、銅パウダー、ステンレスパウダー等；タール色素としては、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色227号、赤色228号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、黄色204号、

黄色 401 号、青色 1 号、青色 2 号、青色 201 号、青色 404 号、緑色 3 号、緑色 201 号、緑色 204 号、緑色 205 号、橙色 201 号、橙色 203 号、橙色 204 号、橙色 206 号、橙色 207 号等；天然色素としては、カルミン酸、ラッカイン酸、カルサミン、ブラジリン、クロシン等から選ばれる粉体等が挙げられる。

5

これらの粉体は本発明の効果を損なわない範囲で、粉体を複合化したものや一般油剤、シリコーン油、フッ素化合物、界面活性剤等で処理したものも使用することができ、必要に応じて一種、又は二種以上用いることができる。また、配合量としては、毛髪化粧料全体の 0.1 ～ 99 重量%の範囲が好適である。

10

更に本発明の化粧料には、本発明の効果を妨げない範囲で通常の化粧料に使用される成分、油性溶剤、有機変性粘土鉱物、樹脂、紫外線吸収剤、紫外線吸収散乱剤、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH 調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤等）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物、毛髪用固形化剤等を添加することができる。

15

油性溶剤としては、アルミニウムステアレート、マグネシウムステアレート、ジンクミリスレート等の金属セッケン、N-ラウロイル-L-グルタミン酸、 $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジオノブチルアミン等のアミノ酸誘導体、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル、デキストリン 2-エチルヘキサン酸パルミチン酸エステル等のデキストリン脂肪酸エステル、フラクトオリゴ糖ステアリン酸エステル、イヌリン 2-エチルヘキサン酸ステリン酸エステル等のフラクトオリゴ糖脂肪酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、モノベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンソルビトール等のソルビトールのベンジリデン誘導体、ジメチルベンジルドデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー等の有機変性粘土鉱物等から選ばれる溶剤が挙げられる。

20

25

紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤、アント

ラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸メチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸オクチル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸エチル等のウロカニン酸系紫外線吸収剤、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベン

5    ゾイルメタン等のジベンゾイルメタン系紫外線吸収剤等が挙げられ、紫外線吸収散乱剤としては、微粒子酸化チタン、微粒子鉄含有酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム及びそれらの複合体等、紫外線を吸収散乱する粉体が挙げられる。

10    保湿剤としては、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンチレングリコール、グルコース、キシリトール、マルチトール、ポリエチレングリコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリオキシプロピレンメチルグルコシド等がある。

15

防腐防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、

20    塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素、フェノキシエタノール等がある。

酸化防止剤としては、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン、フィチン酸等、pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール

25    ル酸、コハク酸、酒石酸、DL-リンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等、キレート剤としては、アラニン、エデト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸等、清涼剤としては、L-メントール、カンフル等、抗炎症剤としては、アラントイン、グリチルリチン酸及びその塩、グリチルレチン酸及びグリチルレチン酸ステアシル、トラネキサム酸、アズレン

30    等が挙げられる。

美肌用成分としては、胎盤抽出液、アルブチン、グルタチオン、ユキノシタ抽出物等の美白剤、ロイヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体、幼牛血液抽出液等の細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエステル、  
5 ニコチン酸 $\beta$ -ブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、カフェイン、タンニン酸、 $\alpha$ -ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シ克蘭デレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、 $\gamma$ -オリザノール等の血行促進剤、酸化亜鉛、タンニン酸等の皮膚収斂剤、イオウ、チアントロール等の抗  
10 脂漏剤等が挙げられる。

ビタミン類としては、ビタミンA油、レチノール、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール等のビタミンA類、リボフラビン、酪酸リボフラビン、フラビンアデニンヌクレオチド等のビタミンB<sub>2</sub>類、ピリドキシン塩酸塩、ピリドキシンジオクタノエート、  
15 ピリドキシントリパルミテート等のビタミンB<sub>6</sub>類、ビタミンB<sub>12</sub>及びその誘導体、ビタミンB<sub>15</sub>及びその誘導体等のビタミンB類、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ジパルミチン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸リン酸ジエステルジカリウム等のビタミンC類、エルゴカルシフェロール、コレカルシフェロール等のビタミンD類、 $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -  
20 トコフェロール、 $\gamma$ -トコフェロール、酢酸d<sub>1</sub>- $\alpha$ -トコフェロール、ニコチン酸d<sub>1</sub>- $\alpha$ -トコフェロール、コハク酸d<sub>1</sub>- $\alpha$ -トコフェロール等のビタミンE類、ビタミンH、ビタミンP、ニコチン酸、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミド等のニコチン酸類、パントテン酸カルシウム、D-パントテニルアルコール、パントテニルエチルエーテル、アセチルパントテニルエチルエーテル等のパントテン酸類、ビオ  
25 チン等がある。

アミノ酸類としては、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、フェニルアラニン、アルギニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、シスチン、システイン、メチオニン、トリプトファン等、核酸としては、デオキシリ  
30 ボ核酸等、ホルモンとしては、エストラジオール、エテニルエストラジオール等が挙

げられる。

毛髪固定用高分子化合物としては、両性、アニオン性、カチオン性、非イオン性の各高分子化合物が挙げられ、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体等の、ポリビニルピロリドン系高分子化合物、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸アルキルハーフエステル共重合体等の酸性ビニルエーテル系高分子化合物、酢酸ビニル／クロトン酸共重合体等の酸性ポリ酢酸ビニル系高分子、(メタ)アクリル酸／アルキル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸／アルキル(メタ)アクリレート／アルキルアクリルアミド共重合体等の酸性アクリル系高分子化合物、  
N-メタクリロイルエチル-N、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン／アルキル(メタ)アクリレート共重合体、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレート／アクリル酸オクチルアミド共重合体等の両性アクリル系高分子化合物が挙げられる。また、セルロースまたはその誘導体、ケラチンおよびコラーゲンまたはその誘導体等の天然由来高分子化合物も好適に用いることができる。

本発明の毛髪化粧料は、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、多層状、ムース状、スプレー状、スティック状等、種々の形態であってよい。

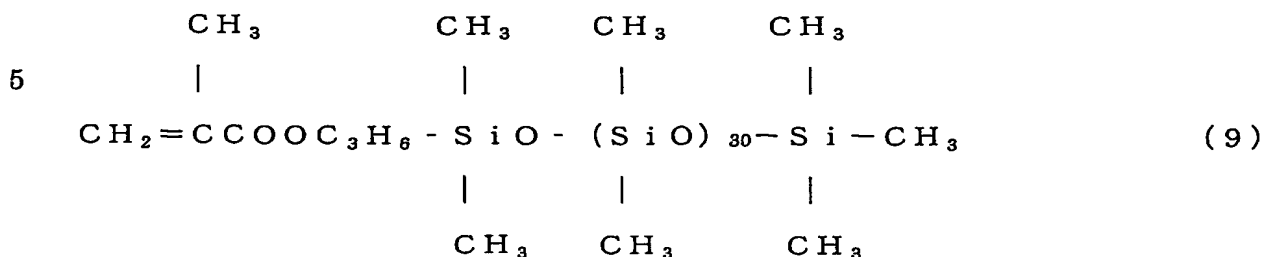
## 20 実施例

以下に、本発明を実施例によって更に詳述するが本発明はこれによって限定されるものではない。尚、特に断らない限り、以下に記載する「%」は「重量%」を意味する。

### 合成例 1

25 攪拌機、温度計、還流冷却器を備えたガラス製フラスコに、下記式(9)で表されるラジカル重合性オルガノポリシロキサン50重量%、メチルメタクリレート5重量%、ステアシルメタクリレート40重量%、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5重量%、前記モノマー類合計重量と同重量のトルエン、及びモノマー類とトルエンとの合計重量に対して1重量%のアゾビスイソブチロニ  
30 トリルを入れ、窒素気流下に加熱し100℃で10時間重合反応を行なった。次

にトルエンを減圧下で蒸留除去して毛髪用アクリル-シリコーン系グラフト共重合体を得た。このものは淡黄色の固体で融点は30℃であった。GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は42,000であった。

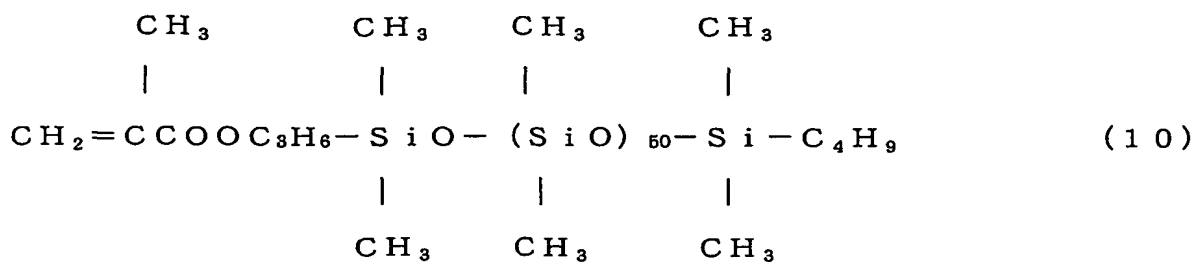


## 10 合成例 2

製造例1と同様な操作で式(9)で表されるラジカル重合性オルガノポリシロキサン50重量%、メチルメタクリレート30重量%、ブチルメタクリレート7.5重量%、2-エチルヘキシルアクリレート7.5重量%及びγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン5重量%の共重合反応を行ない、毛髪用アクリル-シリコーン系グラフト共重合体を得た。このものは淡黄色透明な樹脂で、軟化点は93℃であった。GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は55,000であった。

## 合成例 3

製造例1と同様な操作で下記式(10)で表されるラジカル重合性オルガノポリシロキサン90重量%、メチルメタクリレート50重量%及びγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン5重量%の共重合反応を行ない、毛髪用アクリル-シリコーン系グラフト共重合体を得た。このものは無色透明な液体で、25℃における粘度は270mm<sup>2</sup>/秒、比重は0.981、屈折率は1.4152であった。GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は11,000であった。



### 実施例 1 ヘアスプレー (1 剤タイプ)

(成分)		重量 (%)
10	1 合成例 2	5.0
	2 エタノール	95.0

上記成分を混合して、スプレー容器に充填してヘアスプレーを調製した。

得られたヘアスプレーについて、女性 5 名の専門パネルにより使用テストを行ない、これらの毛髪の櫛通り性、しっとり感、柔軟性、ツヤを、ヘアスプレーを適用しなかった部分の毛と比べて観察し、下記に示される基準に従って評価を行なった。

	櫛通り性	しっとり感、柔軟性、ツヤ
5 点	良い	ある
4 点	やや良い	ややある
20 3 点	普通	普通
2 点	やや悪い	ややない
1 点	悪い	ない

得られた平均点について、下記の基準に従って A～E で判定した。

平均点の判定：

25	得られた平均点が 4.5 点以上	A
	得られた平均点が 3.5 点以上 4.5 点未満	B
	得られた平均点が 2.5 点以上 3.5 点未満	C
	得られた平均点が 1.5 点以上 2.5 点未満	D
	得られた平均点が 1.5 点未満	E

比較例 1

合成例 2 に代えて、メチルハイドロジェンポリシロキサンを用いたことを除き、実施例 1 と同様にヘアスプレーを調製し及び評価した。

5 実施例 1 及び比較例 1 の結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1
櫛通り性	A	A
しっとり感	A	B
柔軟性	A	A
ツヤ	A	B

10 表 1 から明らかなように、本発明のヘアスプレーで処理した毛髪は、メチルハイドロジェンポリシロキサンで処理した毛髪に比べ、櫛通りが良く、しっとりとして、柔らかく、ツヤがあることがわかった。

実施例 2 ～ 5、比較例 2 ～ 4

下表 2 の組成を有する各毛髪処理料を調製した。

15



表 2

第1剤		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3	比較例4
1	アミノ変性シリコーン (注1)	5	5	5	—	5	5	5
2	セタノール	8	8	8	—	8	8	8
3	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3.5	3.5	3.5	—	3.5	3.5	3.5
4	グリセリン	5	5	5	—	5	5	5
5	精製水	78.5	78.5	78.5	—	78.5	78.5	78.5
第2剤								
1	合成例1	6	—	—	6	—	—	—
2	合成例2	—	6	—	—	—	—	—
3	合成例3	—	—	6	—	—	—	—
4	メチルハイトロシエン ポリシロキサン	—	—	—	—	6	6	—
5	エタノール	94	94	94	94	94	94	100
第3剤								
1	アミノ変性シリコーン (注1)	—	—	2	—	—	2	—
2	高重合メチルポリシロキサン溶液(注2)	—	—	5	—	—	5	—
3	セタノール	—	—	8	—	—	8	—
4	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	—	—	3.5	—	—	3.5	—
5	グリセリン	—	—	3	—	—	3	—
6	精製水	—	—	78.5	—	—	78.5	100

(注1) アミノ変性シリコーン ; KF-8005 (信越化学工業(株)社製)

(注2) 高重合メチルポリシロキサン溶液 ; KF-9013 (信越化学工業(株)社製)

5

次に、各毛髪処理化粧料の評価を、試験用毛髪束を用いて行った。

試験用毛髪束は、シャンプーをした通常の毛髪束6.0g(長さ20cm)を用い、ブリーチ剤でブリーチ処理を施した物を使用した。

試験用毛髪束の各々に、実施例2及び3は各毛髪処理化粧料の第1剤1gを夫々塗布し、水洗を行った後に第2剤1gを塗布して乾燥した後、実施例4は、第1剤及び第2剤で上記と同様に毛髪を処理し、さらに第3剤1gを塗布した後、実施例5は水洗後第2剤1gを塗布して乾燥した後、各毛髪を通常の条件でヘアトリートメントを用いて処理した後、流水ですすぎ、乾燥した。

また、通常の条件で、シャンプー、ヘアトリートメント、乾燥処理を1サイクルとして、連続20サイクル繰り返し処理を行った。

得られた処理直後及び、連続20サイクル処理後の毛髪について、実施例1と同様に女性5名の専門パネルにより、毛髪の櫛通り性、しっとり感、柔軟性、ツヤ、及び

を、通常毛と比べて観察し、評価した結果を表 3 に示す。

表 3

処理直後	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3	比較例4
櫛通り性	A	A	A	A	B	A	B
しっとり感	A	A	A	A	B	B	B
柔軟性	A	A	A	A	A	A	B
ツヤ	A	A	A	A	B	A	B
連続20サイクル 処理後							
櫛通り性	A	A	A	B	D	C	D
しっとり感	A	A	A	A	D	B	D
柔軟性	A	A	A	A	D	B	D
ツヤ	A	A	A	B	D	C	D

- 5 表 3 に示すように、本発明の毛髪処理化粧料は、比較例に比べて、櫛通り性、しっとり感、柔軟性、ツヤすべての点で優れ、又、ヘアトリートメント剤の毛髪への付与効率を高めることが分かる。

- また実施例 2～4 は、連続 20 サイクル処理後の毛髪についても処理直後と同様の結果を示し、優れた耐洗髪性を示す。特に、実施例 2 と実施例 5 又は比較例 4 を比べると分かるように、本発明の処理剤はアミノ変性シリコーンと併用されることで、毛髪に対し持続性のある皮膜を形成し、櫛通り性及びツヤを持続させることが分かる。
- 10 本実施例ではアミノ変性シリコーンを用いて該持続効果を示したが、アミノ酸変性シリコーン、及びカルボキシ変性シリコーンの毛髪処理剤についても同様の効果が発揮される。

## 請求の範囲

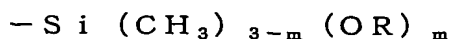
1. 1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するA) アクリルーシリコーン共重合体を含む毛髪処理剤。

5

2. A) アクリルーシリコーン共重合体が、幹ポリマーがアクリル系重合体であり、枝ポリマーがオルガノポリシロキサンであるアクリルーシリコーン系グラフト共重合体であることを特徴とする請求項1記載の毛髪処理剤。

10

3. 加水分解性シリル基が、

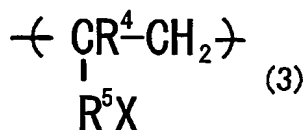
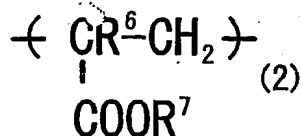
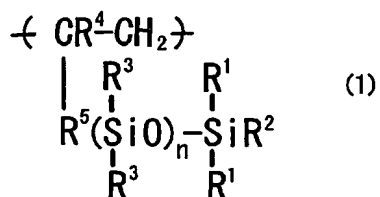


(ここで、Rは炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラールキル基、アルカリール基であり、mは1～3の整数であり、mが2もしくは3である場合には、Rは互いに異なっている)

15

であることを特徴とする請求項1または2記載の毛髪処理剤。

4. A) アクリルーシリコーン共重合体が、下記構成単位(1)～(3)を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の毛髪処理剤。



20

(構成単位 (1) ~ (3) において、

R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は炭素数1~30のアルキル基、アリール基、アラールキル基及びフッ素置換アルキル基からなる群より互いに独立に選択される基であり、

5 R<sup>4</sup>及びR<sup>6</sup>は互いに独立に水素又はメチル基であり、

R<sup>5</sup>は互いに独立に炭素数2~11のアルキレンオキシカルボニル基又はフェニレン基であり、

R<sup>7</sup>は炭素数1~30のアルキル基であり、

Xは請求項1又は3に記載の加水分解性シリル基であり、及び

10 nは3~500の整数を表す。)

5. 重量平均分子量が5,000~200,000であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載の毛髪処理剤。

15 6. 請求項1~5のいずれか1項記載の毛髪処理剤を含有する毛髪化粧料。

7. アミノ変性シリコーン、アミノ酸変性シリコーン、及びカルボキシ変性シリコーンから選ばれる少なくとも1つを含む第1剤と、請求項1~5のいずれか1項に記載の毛髪処理剤を含む第2剤からなる2剤系毛髪化粧料。

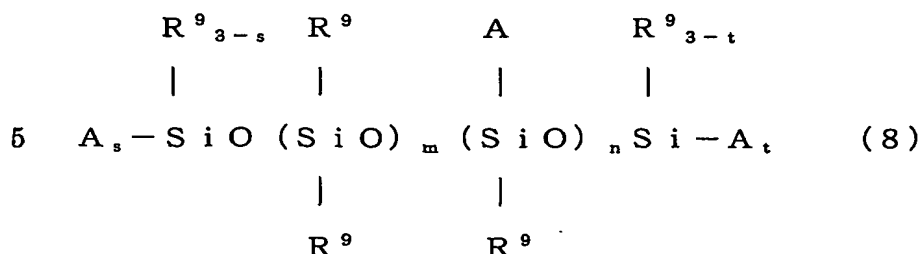
20

8. 請求項7記載の2剤系毛髪化粧料と、アミノ変性シリコーンを含む第3剤からなる、3剤系毛髪化粧料。

9. アミノ変性シリコーンが、シリコーン主鎖にアミノ基がグラフトしたもの、シリコーン主鎖の片末端にアミノ基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にアミノ基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にアミノ基が付加し、さらにアミノ基がグラフトしたもの、及び、シリコーン主鎖にシリコーン鎖とアミノ基がグラフトしたものからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項7または8記載の化粧料。

30 10. アミノ変性シリコーンが、下記式(8)で表されることを特徴とする請求項7

～ 9 のいずれか 1 項に記載の化粧料。



[式(8)において、Aは $-R^{10}NH_2$ もしくは $-R^{10}NHR^{11}NH_2$ (ここで $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は炭素数1～8のアルキレン基である)であり、

10  $R^9$ は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基及びフッ素置換アルキル基からなる群より互いに独立に選ばれる基であり、

$m$ 及び $n$ は互いに独立に0～500の整数であり、 $s$ 及び $t$ は互いに独立に0～3の整数であり、但し、 $1 \leq n + s + t$ である。]

15 11. B) 成分として1種または2種以上の油剤を含有する請求項6～10のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

12. 前記B) 油剤の少なくとも一部が、粘度  $0.65 \sim 1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$  のオルガノポリシロキサン、環状シロキサン、及び、環状シロキサンに溶解されもしくは分散され  
20 たシリコーンゴム又はシリコーン樹脂もしくはレジン、からなる群より選ばれることを特徴とする請求項11記載の毛髪化粧料。

13. 前記B) 油剤の少なくとも一部が、フッ素を含有する基を有する油剤である、  
請求項11または12に記載の毛髪化粧料。

25

14. C) 成分として水を含有する請求項6～13の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

15. D) 成分として分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物を含有する請求項6～14の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

30

16. E) 成分として水溶性又は水膨潤性高分子を含有する請求項6～15の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

17. F) 成分として界面活性剤を含有する請求項6～16の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

18. 前記F) 界面活性剤が直鎖又は分岐状ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンである、請求項17記載の毛髪化粧料。

19. 前記F) 界面活性剤が直鎖又は分岐状ポリグリセリン変性オルガノポリシロキサンである、請求項17記載の毛髪化粧料。

20. G) 成分として架橋型オルガノポリシロキサンを含有する請求項6～19の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

21. 前記G) 架橋型オルガノポリシロキサンが、自重以上の量の粘度  $0.65 \sim 10.0 \text{ mm}^2/\text{s}$  のシリコーンに膨潤された形態で化粧料に配合される、請求項20記載の毛髪化粧料。

22. 前記G) 架橋型オルガノポリシロキサンが、一分子中に少なくとも二つのアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと、Si-H結合を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの反応生成物である、請求項20又は21記載の毛髪化粧料。

23. 前記G) 架橋型オルガノポリシロキサンが、ポリオキシアルキレン部分、ポリグリセリン部分、アルキル部分、アルケニル部分、アリール部分、フルオロアルキル部分の中から選択された少なくとも一つの部分を該架橋型オルガノポリシロキサンの構造中に有する架橋型オルガノポリシロキサンである、請求項20～22の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

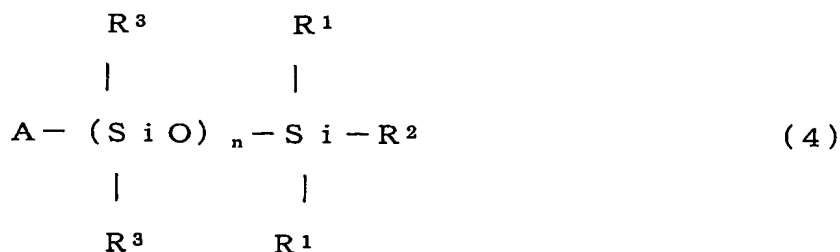
24. H) 成分として加水分解性シリル基を含有しないアクリル-シリコーン樹脂、MQ、MDQ、MT、MDT、もしくはMDTQで示されるシリコーン網状化合物、並びに、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分及びアミノ部分から選ばれる少なくとも一つの部分を分子中に含有するシリコーン網状化合物からなる群より選択されるシリコーン樹脂を含有する請求項6～23の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

25. I) 成分として粉体及び／又は着色剤を含有する請求項6～24の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

26. 前記I) 粉体及び／又は着色剤の少なくとも一部が、ジメチルシリコーンを架橋した構造を持つ架橋型シリコーン微粉末、ポリメチルシルセスキオキサンの微粉末、疎水化シリカ、あるいは球状シリコーンゴム表面をポリメチルシルセスキオキサン粒子で被覆した複合微粉末である、請求項25に記載の毛髪化粧料。

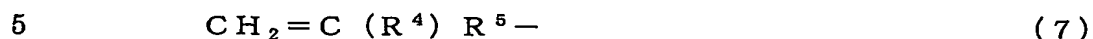
27. 液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、多層状、ムース状、スプレー状、又はスティック状の形態である請求項6～26の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

28. 下記一般式(4)で表されるラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物1～97重量%、下記一般式(5)で表されるアクリル系モノマー0～95重量%及び下記一般式(6)で表されるラジカル重合性基を有するシラン化合物1～10重量%とを共重合させて、請求項1～5のいずれか1項に記載の毛髪処理剤を調製する方法。

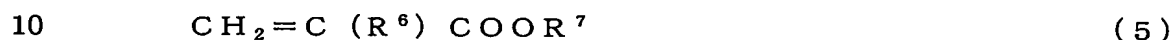


[式(4)において、

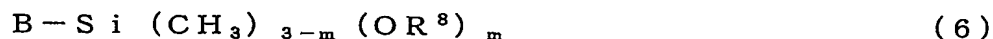
$R^1 \sim R^3$ は $R^1 \sim R^3$ は炭素数1～30のアルキル基、アリール基、アラールキル基及びフッ素置換アルキル基からなる群より互いに独立に選択される有機基であり、  
Aは下記一般式(7)で表されるラジカル重合性基であり、



(式(7)において $R^4$ は水素又はメチル基であり、 $R^5$ は炭素数2～11のアルキレンオキシカルボニル基又はフェニレンである)及び  
nは3～500の整数である]、



(式(5)において $R^6$ は水素又はメチル基であり、及び、 $R^7$ は炭素数1～30のアルキル基を表わす)、



15 (式(6)においてBはAについて上述したのと同じ基から、但しAとは独立に選ばれる基であり、 $R^8$ は炭素数1～4のアルキル基又はアルケニル基、及びmは1～3の整数であり、mが2もしくは3の場合に $R^8$ は互いに異なっていてよい)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04706

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00-50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/100356 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 December, 2002 (19.12.02), Claims; examples 21 to 24 (Family: none)	1-28
A	WO 98/54255 A1 (Shiseido Co., Ltd.), 03 December, 1998 (03.12.98), Full text & EP 918069 A1 & US 6326011 B1 & KR 2000-29722 A & JP 11-80277 A & JP 11-80711 A & JP 11-124312 A & JP 11-43415 A & JP 11-302129 A & JP 11-302140 A	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
18 July, 2003 (18.07.03)

Date of mailing of the international search report  
05 August, 2003 (05.08.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/04706

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-321618 A (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 11 November, 1992 (11.11.92), Claims; general formula (II); compound (Family: none)	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/00-50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/100356 A1 (信越化学工業株式会社) 2002.12.19 特許請求の範囲、実施例21-24参照 ファミリーなし	1-28
A	WO 98/54255 A1 (株式会社資生堂) 1998.12.03 文献全体 &EP 918069 A1                      &US 6326011 B1                      &KR 2000-29722 A &JP 11-80277 A                      &JP 11-80711 A                      &JP 11-124312 A &JP 11-43415 A                      &JP 11-302129 A                      &JP 11-302140 A	1-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
18.07.03

国際調査報告の発送日  
05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森井 裕美



4C 9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-321618 A (大阪有機化学工業株式会社) 1992. 11. 11 特許請求の範囲の一般式 (II) 化合物参照 ファミリーなし	1-28